


For JP 3-69950
See English Equivalent US 4,988,788

ROOM TEMPERATURE-CURABLE PAINT COMPOSITION

Patent number: JP63168469
Publication date: 1988-07-12
Inventor: TAKARADA MITSUHIRO
Applicant: SHINETSU CHEMICAL CO
Classification:
- international: C09D3/82
- european: C08F230/08
Application number: JP19860310938 19861229
Priority number(s): JP19860310938 19861229

Also published as: US4988788 (A1)[Report a data error here](#)**Abstract of JP63168469**

PURPOSE: To provide a room temperature-curable paint which has excellent weather resistance and antifouling properties and an excellent effect of preventing snowing, consisting of a graft polymer composed of an alkyl acrylate, a low-molecular siloxane acrylate and a compd. having a hydrolyzable functional group and a radical-polymerizable unsaturated group. **CONSTITUTION:** A paint compsn. consists mainly of a graft polymer obtd. by graft-copolymerizing an alkyl acrylate and/or methyl methacrylate and a low-molecular siloxane acrylate and/or methacrylate with a compd. having a hydrolyzable functional group and a radical-polymerizable unsaturated group. It is preferred that the alkyl group of the alkyl acrylate is a methyl, ethyl or butyl group. Examples of the low-molecular siloxane (meth) acrylate are compds. of formulas I-IV (wherein R is an unsubstituted or substd. monovalent hydrocarbon group; m is 0-4; n is 0-3; p is 2-5).

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-168469

⑬ Int.Cl.⁴

C 09 D 3/82

識別記号

PGL
PGZ

庁内整理番号

7224-4J
7224-4J

⑭ 公開 昭和63年(1988)7月12日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

⑮ 発明の名称 室温硬化性塗料組成物

⑯ 特 願 昭61-310938

⑰ 出 願 昭61(1986)12月29日

⑱ 発 明 者 宝 田 充 弘

群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社
シリコン電子材料技術研究所内

⑲ 出 願 人 信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番1号

⑳ 代 理 人 弁理士 山本 亮一

明 細 書

〔ここにAは水素原子またはメチル基、Bは

1. 発明の名称

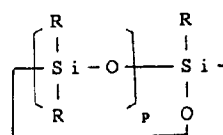
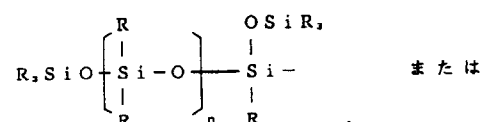
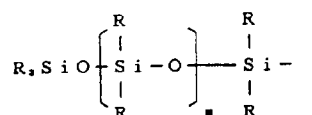
室温硬化性塗料組成物

2. 特許請求の範囲

1. アルキルアクリレートおよび/またはメチルメ
タクリレートと低分子シロキサン含有アクリレ
ートおよび/またはメタクリレートおよび加水分解
性官能基とラジカル重合性不飽和基を有する化合
物をラジカル共重合してなるグラフトポリマーを
主成分としてなることを特徴とする室温硬化性塗
料組成物。

2. アルキルアクリレートおよび/またはメチルメ
タクリレートのアルキル基が、メチル基、エチル
基、プロピル基またはブチル基である特許請求の
範囲第1項記載の室温硬化性塗料組成物。

3. 低分子シロキサン含有アクリレートおよび/ま
たはメタクリレートが式



(Rは非置換または置換一価炭化水素基、mは0
~4、nは0~3、pは2~5の整数)で示され
るものである〕で示されるものである特許請求の
範囲第1項記載の室温硬化性塗料組成物。

4. 加水分解性基とラジカル重合性不飽和基を有
する化合物が式 $\text{R}^1\text{R}^2\text{Si}(\text{OR}^3)_3$

(ここに R^1 はビニル基、 γ -アクリロキシプロピル基または γ -メタクリロキシプロピル基、 R^2 は前記 R と同じ基、 q は0または1)で示されるものである特許請求の範囲第1項記載の室温硬化性塗料組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は室温硬化性塗料組成物、特に耐候性にすぐれており、低表面エネルギーであるために防汚性、着雪防止性にすぐれている、室温硬化性の塗料組成物に関するものである。

(従来の技術)

塗料組成物については省エネルギー、塗装工程の合理化などから室温硬化性で高耐候性である塗料が求められており、これには樹脂製造の容易さ、耐候性の良さ、皮膜の強度などからアクリル樹脂系のものが一般に用いられているが、これらはヒドロキシアルキル基含有アクリル樹脂をイソシアナート架橋するか、加水分解性のシリル基含有アクリル樹脂を加水分解架橋させたものとされてい

る。メタクリロキシプロピルメチルジクロロシランと α, ω -ジヒドロキシジメチルポリシロキサンを脱塩酸反応させてシロキサンを導入し、ついで、他のラジカル重合性モノマーと共重合させるという方法(特開昭59-20360号公報参照)には脱塩酸反応が難しく、副生塩酸塩を除去する必要があり、重合度の高いハイポラ型の塗料の調製には不適とされるという問題点がある。

また、この種の塗料についてはアクリルメタクリレートとラジカル重合性のモノマーとの共重合体に加水分解性官能基含有ヒドロシランを白金系触媒の存在下に付加反応させてから加水分解してシロキサンを導入し耐候性を向上させる方法も提案されている(特開昭55-129405号公報参照)が、これには反応系が複雑で加水分解条件のコントロールが難しいという不利があり、さらにこれについてはフッ素含有共重合体を使用するもの(特開昭57-34107号公報参照)も提案されているが、これには耐候性は改善されるが高価であり、汎用塗料となり得ないという欠点がある。

る。

しかし、この前者のものはイソシアナートの取扱いに難点があり、皮膚などへの刺激性、さらにはイソシアナートの製造がホスゲンガスを使用するものであるために危険が大きいという問題点があるために後者の方向に推移しつつあり、これには例えば γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランとラジカル重合性のモノマーとの共重合物を使用するものが提案されている(特開昭57-36109号、特開昭58-155666号公報参照)が、これはシロキサン結合が少ないためにイソシアナート架橋のアクリル樹脂にくらべて耐候性はよいけれども長時間の屋外曝露では光沢が失われるという不利がある。

そのため、環状ジメチルトリシロキサンをアニオン重合してアクリル樹脂にシロキサンを導入するという方法も提案されている(特開昭61-151272号公報参照)が、これには反応系の脱水が難しく、シロキサンの重合調節が困難であるために大量生産に適さないという不利があり、 γ

ある。

(発明の構成)

本発明はこのような不利を解決した室温硬化性塗料組成物に関するものであり、これはアルキルアクリレートおよび/またはメチルメタクリレートと低分子シロキサン含有アクリレートおよび/またはメタクリレートおよび加水分解性官能基とラジカル重合性不飽和基を有する化合物をラジカル共重合してなるグラフトポリマーを主成分としてなることを特徴とするものである。

すなわち、本発明者らは耐候性にすぐれた室温で硬化する塗料組成物の取得について種々検討した結果、塗料成分に添加されるアクリル樹脂を低分子シロキサン含有アクリレートまたはメタクリレートと加水分解性基と重合性不飽和基をもつ化合物とのグラフトポリマーとすると、このものは室温硬化性で、この硬化塗膜はすぐれた耐候性を示すし、シロキサンを含有しているので、耐紫外線性で光沢保持性も高く、耐汚染性、着雪防止性、撥水性、低摩擦性も与えられるということを見出

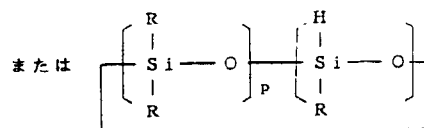
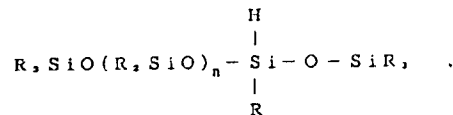
すと共に、このものはイソシアナートを使用せずに常温で硬化するのでイソシアナートによる毒性の危険はなく、特に高い耐候性を有し、屋外用塗料としても最適とされるので建築用、自動車用、鉄道車両用、航空機、船舶用として、さらには電気製品用として有用とされることを確認し、このグラフトポリマーを構成する各成分の種類、配合比、反応条件などについての研究を進めて本発明を完成させた。

本発明の室温硬化性塗料組成物を構成するグラフトポリマーは前記したようにアルキルアクリレートおよび/またはメタクリレートと低分子シロキサン含有アクリレートおよび/またはメタクリレートと加水分解性基とラジカル重合性不飽和結合を有する化合物とのグラフトポリマーとされる。

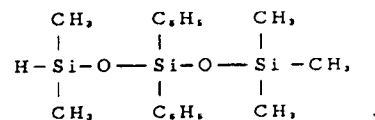
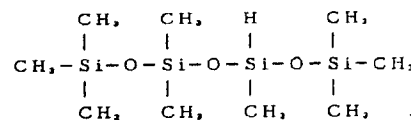
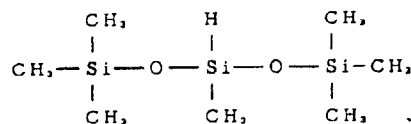
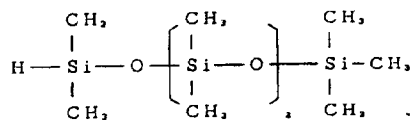
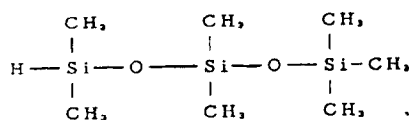
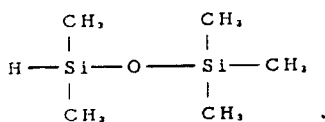
このアルキルアクリレートおよび/またはメタクリレート（以下これを化合物Aと略記する）としてはメチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブ

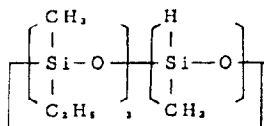
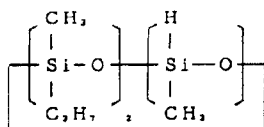
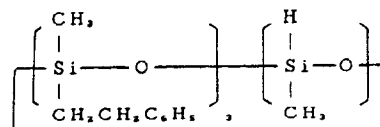
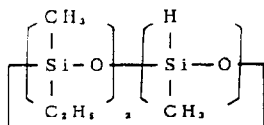
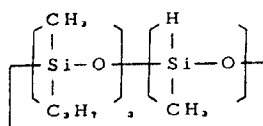
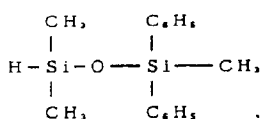
ロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、などが例示されるが、これはエチルアクリレート、メチルメタクリレート、ブチルアクリレートとすることがよい。

また、このシロキサン含有アクリレートおよび/またはメタクリレート（以下これを化合物Bと略記する）は一般式



などで示され、このRはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基、ビニル基、アリル基などのアルケニル基、フェニル基、トリル基などのアリアル基、またはこれらの基の炭素原子に結合した水素原子の一部または全部をハロゲン原子、シアノ基などで置換したクロロメチル基、トリフルオロプロピル基、シアノエチル基などから選択される非置換または置換一価炭化水素であり、mは0~4の整数、nは0~3の整数、pは2~5の整数とされる低分子シロキサン、例えば

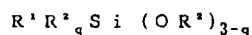




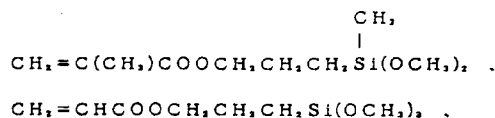
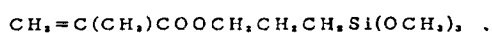
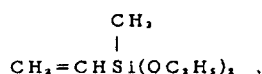
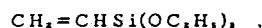
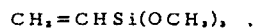
などで示されるオルガノハイドリジエンシロキサンを、白金系触媒の存在下にアリルアクリレートまたはアリルメタクリレートと反応させることにより得られるものとされる。この反応は例えば塩化白金酸のアルコール溶液を触媒として70～120℃で反応させればよく、これによれば低級シロキサンが付加反応されたアクリレートまたはメタクリレートを定量的にかつアクリル酸エステル類と同程度の粘度のものとして容易に得ること

ができる。

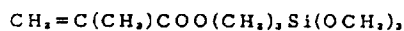
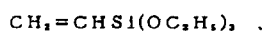
つぎにここに使用される加水分解性基と重合性不飽和基を有する化合物（以下これを化合物Cと略記する）としては例えば式



（ここにR¹はビニル基、γ-アクリロキシプロピル基またはγ-メタクリロキシプロピル基、R²は前記したRと同様の非置換または置換一価炭化水素基と同じ基、qは0または1）で示される加水分解性シリル基含有モノマーが示されるが、これには次式の



などが例示されるが、これは特に



とすることが好ましく、さらにはコスト、ラジアル重合の容易性からこの後者のγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランとすることがよい。

この化合物A、B、Cのグラフト重合は公知の方法で行なえばよく、したがってこれらの化合物A、B、Cをラジカル開始剤の存在下で重合させるか、放射線照射によって重合させればよいが、重合操作の容易性からはラジカル重合開始剤を用いる方法とすることがよい。この重合は具体的にはアゾビスイソブチロニトリル（以下AIBNと略記する）のようなアゾ化合物や各種有機過酸化

物の存在下に溶液重合またはバルク重合させればよく、この溶剤としてはベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、リグロイン、ミネラルスピリットなどの脂肪族炭化水素、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルやテトラヒドロフラン、ジオキサンなどのケトン、エーテル類を使用すればよいが、塗料の作業性、取扱性、樹脂の相溶性からはトルエン、キシレンとすることがよい。この溶液重合法で得られたグラフトポリマーの分子量調節は比較的容易に行なうことができるが、これをハイノンボラ型塗料用とするためにはこの重合を連鎖移動剤の存在下で行なうことがよく、この連鎖移動剤としては n -ドデシルメルカプタン、 t -ドデシルメルカプタン、ブチルメルカプタン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシランなどのメルカプタン化合物や四塩化炭素、四臭化炭素を用いればよい。

このようにして得られたグラフトポリマーは上記した化合物Aを20～80重量%を含有するも

のとされるが、化合物Bについてはこの含有量がこの塗料組成物から得られる塗膜の耐候性と皮膜硬度を強いものにするということから20～80重量%含有するのが好ましい。また化合物Cについてはこれが2重量%以下では得られる塗膜が架橋密度の小さいものとなつて、皮膜の耐溶剤性が著しく低下し、30重量%以上とすると樹脂の安定性がわるくなり硬化性安定性のバランスがわるくなるので2～30重量%の範囲とする必要があるが、この好ましい範囲は5～15重量%とされる。なお、このグラフトポリマーに各種シリカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化チタン、酸化鉄、ガラス繊維などの充填剤、顔料などを添加することは任意とされ、含水量の多い顔料を添加するときにはテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシランなどのアルコキシシラン、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコールなどの低級アルコールを添加することがよいが、含水量の殆どない顔料につ

いてはこのような保存安定化剤を加えなくても充分塗料としての性能を維持させることができる。

このグラフトポリマーは加水分解性基を含有しているので常温下に無触媒でもゆっくり脱アルコール反応して架橋し、硬化皮膜を与えるが、硬化促進剤を使用すれば硬化速度が向上するし、架橋密度も高くなり、被塗布物との密着性、耐候性が向上されるので、実用上は硬化促進剤を用いることがよい。この硬化促進剤としては一般にアルコキシシリル基の縮合用に用いられているジブチルすずジオクテート、ジブチルすずジラウレート、オクチル酸すず、ジブチルすずマレエートなどの有機すず化合物、プロピルチタネート、ブチルチタネートなどの有機チタネートのモノマーまたはオリゴマー、エチレンジアミン、トリエチレントラミン、ジメチルヘキシルアミン、ジメチルオクチルアミン、ジメチルドデシルアミン、ジメチルラウリルアミン、 γ -(β -アミノエチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシランなどのアミン類、 p -

トルエンスルホン酸、フタル酸などの酸などを0.001～10重量%、好ましくは0.01～5重量%添加すればよい。

本発明の室温硬化性塗料は金属、プラスチック、セラミックス、木材などに對する塗布剤として有用とされ、これに對してすぐれた密着性を示すが、この塗膜は室温硬化してこれらの被塗物の表面に耐候性のすぐれた硬化膜を形成する。また、この塗膜はシリコンオリゴマーと化合物Cの加水分解によって形成されるポリシロキサンを含んでいるので紫外線に對して高い耐性を示すし、光沢保持率が高く、これはまた易加水分解性のSi-O-C結合を含んでいないので耐水性、耐湿性にすぐれており、架橋硬化されているので耐寒性、耐溶剤性、耐薬品性、耐熱性にもすぐれており、従来公知の常乾性アクリル樹脂塗膜にくらべて著しくすぐれた性能をもつ実用性の高いものになるという工業的な有用性を示す。

つぎに本発明の実施例をあげるが、例中の部は重量部を、粘度は25℃での測定値を示したもの

であり、例中における物性値は以下の方法による測定値を示したものである。

(鉛筆硬度)

J I S K 5 4 0 0 第6、14項による鉛筆ひっかき試験に準じた方法で測定。

(芥蝕目密着性)

J I S K 5 4 0 0 第6、15項の芥蝕目試験に準じて、2mm間隔で縦横それぞれ6本ずつカンターナイフで切傷を入れ、セロテープで塗膜に密着させてから力いっぱい引き剥がしたときの残存塗膜の芥蝕目の数を数えた。

(耐屈曲性)

J I S K 5 4 0 0 第6、16項の耐屈曲性に準じて、直径2mmの心棒を用いて180°回転させたときの塗膜の状態を見た。

(耐溶剤性)

キシレンを含浸させた脱脂綿に50gの荷重をかけて塗膜をこすり、往復ラビングを1回とし、塗膜がキシレンで侵されるまでの回数を数えた。

(耐水性)

テストピースを水に1週間浸漬したのちの塗膜の外観を目視して判断した。

(促進耐候性 (Q U Vテスト))

アトラス・ユブコン (東洋精機製作所製商品名) を用いて紫外線を照射し、70℃×8時間、湿潤50℃×4時間のサイクルで1,000時間曝露して、そのときの光沢保持率と変色ΔEを測定した。

(耐熱性)

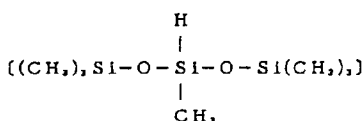
200℃×200時間後の光沢保持率を測定した。

(塩水噴霧)

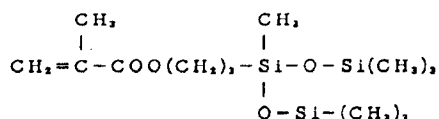
J I S Z 2 3 7 1の方法に準じて100時間曝露後の塗膜の外観を目視で測定した。

実施例1

アリルメタクリレート63部に塩化白金酸0.04部のイソプロピルアルコール溶液を加え、60～70℃に加熱しながらこれに1,1,1,3,5,5,5-ヘプタメチルトリシロキサン



122部をゆっくりと滴下し、滴下終了後も90℃で2時間熟成してから減圧で未反応原料を留去し、 filtrate したところ、式



で示される化合物B-1 165部 (収率95%) が得られた。

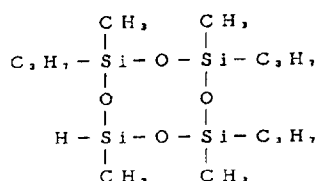
ついで、キシレン100部にメチルメタクリレート67部、上記で得た化合物B-1 25部、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシラン

8部およびAIBN2部の混合物を90℃で滴下し、滴下終了後90℃で8時間熟成してからイソプロピルアルコール5部を加え、冷却したところ、ポリスチレン換算分子量が9,000で粘度が450cSであり、不揮発分が49%である共重合体を得られた。

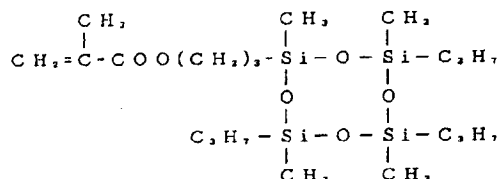
つぎにこの共重合体100部に酸化チタン19.6部、ジブチルすずジオクテート2部を加えボールミルで混合して白エナメルを作り、これをアルミニウム板に乾燥塗膜が厚さ約30μmになるようにスプレー塗布し、室温で1週間乾燥させたのちにその塗膜物性を測定したところ、後記する第1表に示したとおりの結果が得られた。

実施例2

アリルメタクリレート12.6部に塩化白金酸0.01部のイソプロピルアルコール溶液を加え、60～70℃に加熱しながらこれに1,1,1,3,3,5,5,7-ヘプタメチル-1,3,5-トリプロピルシクロテトラシロキサン



366部をゆっくりと滴下し、滴下終了後90℃で4時間熟成してから減圧で未反応原料を留去し、 filtrate したところ、式



で示される化合物B-2 438部(収率97%)が得られた。

ついで、キシレン100部にメチルメタクリレート67部、上記で得た化合物B-2 25部、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン

ミニウム板に塗布した塗膜についての物性をしらべたところ、後記する第1表に示したとおりの結果が得られた。

比較例1

キシレン80部にメチルメタクリレート50部、エチルアクリレート20部、ブチルアクリレート30部、およびAIBN2部の混合物を滴下し、熟成したところ、ポリスチレン換算分子量が20,000で粘度が1,500cSであり、不揮発分が51%である共重合体を得られたので、この共重合体100部に酸化チタン22.8部とトルエン30部を加えボールミルで混合して白エナメルを作り、これをアルミニウム板上に塗膜厚さが約30μmになれるようにスプレー塗布して塗膜を形成させ、この塗膜の物性をしらべたところ、後記する第1表に示したとおりの結果が得られた。

比較例2

キシレン100部にメチルメタクリレート82部、ブチルアクリレート11部、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン7部およびA I

8部およびAIBN2部の混合物を滴下し、熟成させてからイソプロピルアルコール5部を加えて冷却したところ、ポリスチレン換算分子量が10,000で粘度が550cSであり、不揮発分が50%である共重合体を得られた。

つぎにこの共重合体100部に酸化チタンとジブチルすずジオクテートを添加して実施例1と同様に白エナメルを作り、塗膜を作ってその物性をしらべたところ、後記する第1表に示したとおりの結果が得られた。

実施例3

キシレン100部にメチルメタクリレート60部、実施例2で得た化合物B-2 32部、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン8部およびAIBN2部の混合物を滴下し、熟成してからイソプロピルアルコール5部を加えて冷却したところ、ポリスチレン換算分子量が12,000で粘度が600cSであり、不揮発分が49%である共重合体を得られたので、これを実施例1と同様に処理して白エナメルを作り、これをアル

BN2部の混合物を滴下し、熟成したところ、ポリスチレン換算分子量が7,000で粘度が300cSであり、不揮発分が51%である共重合体を得られたので、これに実施例1と同様に酸化チタンとジブチルすずジラウレートを添加して白エナメルを作り、この塗膜特性をしらべたところ、後記する第1表に示したとおりの結果が得られた。

昭和63年 3月29日



試験項目	実 施 例			比 較 例	
	1	2	3	1	2
鉛筆硬度	2H	2H	2H	3H	2H
経眼目密着性	25/25	25/25	25/25	0/25	0/25
耐屈曲性 (マンドレル2mmφ)	剥離なし			全面剥離	
200℃耐熱性 (光沢保持率%)	93	95	98	45	68
耐溶剤性 (キシレンラビング)	100回以上			3回	100回以上
耐水性(浸漬1週間)	異常なし			ブリスト ー多し	異常 なし
促進耐候性 (光沢保持率%)	98	98	100	10	40
促進耐候性(着色ΔE)	1	2	1	4	3
塩水噴霧(100時間)	異常なし			剥離 ブリス ター多し	

特許庁長官 小 川 邦 夫 殿

1. 事件の表示

昭和61年特許願 第310938号

2. 発明の名称

室温硬化性塗料組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 (206) 信越化学工業株式会社

4. 代理人

住所 〒103東京都中央区日本橋本町4丁目4番11号

永井ビル 電話 東京 (270) 0858

氏名 弁理士 (6282) 山 本 亮

5. 補正の対象

明細書における「①特許請求の範囲の欄、
②発明の詳細な説明の欄」

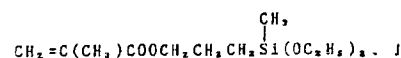
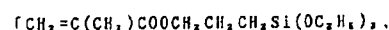
6. 補正の内容

有式
有限

- 明細書第1頁4行～第3頁5行の「特許請求の範囲」を別紙のとおりに補正する。
- 明細書第5頁9行～10行の「アクリルメタクリレート」を「アリルメタクリレート」と補正する。
- 明細書第6頁5行～6行の「メチルメタクリレート」を「メタクリレート」と補正し、同頁8行および15行～16行の「化合物」を「シラン化合物」と補正する。
- 明細書第7頁15行の「化合物」を「シラン化合物」と補正する。
- 明細書第13頁2行の「重合性」を「ラジカル重合性」と補正し、同頁3行の「化合物」を「シラン化合物」と補正する。
- 明細書第14頁1行～2行の式



のあとに下記の化学式を挿入する。



- 明細書第14頁12行の「グラフト重合」を「ラジカル重合」と補正する。
- 明細書第15頁20行の「20～80重量%」を「20～80重量%、特に好ましくは30～80重量%」と補正する。
- 明細書第16頁3行～4行の「20～80重量%含有するのが好ましい。」を「10～80重量%、特に好ましくは10～60重量%を含有するものとされる。」と補正する。
- 明細書第16頁14行の「含水量の多い」を「例えば吸着水や結晶水の形で水分を多く含む」と補正する。
- 明細書第21頁9行の「122部」を「111部」と補正する。
- 明細書第22頁5行～6行および7行の「共重合体」を「共重合体溶液」と補正し、同頁15行の「12・6部」を「126部」と、また同頁17行～18行の「1、1、3、3、5、5、7-ヘプタメチル」を「1、3、5、7-テトラメチル」と補正する。

- 13) 明細書第23頁14行の「438部」を「477部」と補正する。
- 14) 明細書第24頁1行の「滴下し、」を「90℃で滴下し、滴下終了後90℃で8時間」と補正する。
- 15) 明細書第24頁5行、6行および19行の「共重合体」を「共重合体溶液」と補正する。
- 16) 明細書第24頁13行の「B-2 32部」を「B-2を32部」と補正し、同頁1行および15行の「滴下し、」を「90℃で滴下し、滴下終了後90℃で8時間」と補正する。
- 17) 明細書第25頁7行の「滴下し、」を「90℃で滴下し、滴下終了後90℃で8時間」と補正し、同頁10行および10行～11行の「共重合体」を「共重合体溶液」と補正する。
- 18) 明細書第26頁1行の「滴下し、」を「90℃で滴下し、滴下終了後90℃で8時間」と補正し、同頁3行～4行の「共重合体」を「共重合体溶液」と補正する。
- 19) 明細書第26頁8行のあとに下記の文章を挿入

する。

「比較例3

キシレン100部にメチルメタクリレート65部、ブチルアクリレート20部、実施例2の化合物B-2を5部、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン10部およびAIBN2部の混合物を滴下した以外は実施例1と同様にしたところ、ポリスチレン換算分子量が12,000で粘度が700cSであり、不揮発分が49%である共重合体溶液が得られたので、これを実施例1と同様に処理して白エナメルを作り、塗膜特性をしらべたところ、後記する第1表に示したとおりの結果がえられた。」

- 20) 明細書第27頁の「第1表」を下記のとおりに補正する。

「 第 1 表

(別紙)

試験項目	実 施 例			比 較 例		
	1	2	3	1	2	3
鉛筆硬度	2H	2H	2H	3H	2H	2H
基盤目密着性	25/25	25/25	25/25	0/25	0/25	15/25
耐屈曲性 (マンドレル2mmφ)	剥離なし			全面剥離		
200℃耐熱性 (光沢保持率%)	93	95	98	45	68	75
耐溶剤性 (キシレンラビング)	100回以上			3回	100回以上	100回以上
耐水性 (浸漬1週間)	異常なし			ブリスト 一多し	異常なし	
促進耐候性 (光沢保持率%)	98	98	100	10	40	65
促進耐候性(変色ΔE)	1	2	1	4	3	3
塩水噴霧 (100時間)	異常なし			剥離	ブリスト 一多し	

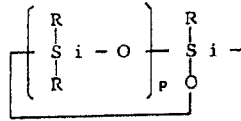
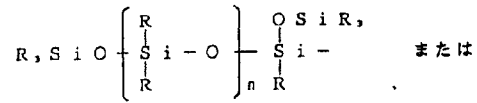
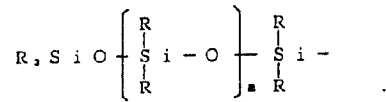
2. 特許請求の範囲

1. アルキルアクリレートおよび/またはメタクリレートと低分子シロキサン含有アクリレートおよび/またはメタクリレートおよび加水分解性官能基とラジカル重合性不飽和基を有するシラン化合物をラジカル共重合してなるグラフトポリマーを主成分としてなることを特徴とする室温硬化性塗料組成物。
2. アルキルアクリレートおよび/またはメタクリレートのアルキル基が、メチル基、エチル基、プロピル基またはブチル基である特許請求の範囲第1項記載の室温硬化性塗料組成物。
3. 低分子シロキサン含有アクリレートおよび/またはメタクリレートが式



(ここにAは水素原子またはメチル基、Bは

硬化性塗料組成物。



(Rは非置換または置換一価炭化水素基、mは0～4、nは0～3、pは2～5の整数)で示されるものである]で示されるものである特許請求の範囲第1項記載の室温硬化性塗料組成物。

4. 加水分解性基とラジカル重合性不飽和基を有するシラン化合物が式 $R^1R^2_qSi(OR^1)_{3-q}$

(ここにR¹はビニル基、γ-アクリロキシプロピル基またはγ-メタクリロキシプロピル基、

R²は前記Rと同じ基、qは0または1)で示されるものである特許請求の範囲第1項記載の室温